

COMPOSITION FOR HIGH-REFRACTIVE-INDEX PLASTIC LENS AND LENS

Patent Number: JP6122748

Publication date: 1994-05-06

Inventor(s): KOBAYASHI SEIICHI; others: 02

Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC

Requested Patent: JP6122748

Application Number: JP19930179708 19930721

Priority Number(s):

IPC Classification: C08G18/38; G02B1/04

EC Classification:

Equivalents: JP3270581B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a plastic lens composition excellent in heat resistance and surface hardness, low in water absorptivity and comprising a monomer mixture comprising a specified polyisocyanate, a specified mercaptopropane compound and a specified aliphatic thiol compound.

CONSTITUTION: This lens composition comprises a monomer mixture comprising the three components of at least one polyisocyanate of formula I (wherein X is H or CH₃; R is Cl, Br, CH₃ or C₂H₅; (m) is 0-4; and (n) is 2-4), 1,2-bis[(2-mercaptoethyl)thio]-3-(x)x OH group mercaptopropane; and at least one aliphatic thiol compound having (x)x OH groups (wherein (x) is 0, 1 or greater) and (y)y SH groups (wherein (y) is 1 or greater), having a sum of (x) and (y) of 3 or greater when there is no ring structure in the molecule, or 2 or greater when there is a ring structure in the molecule and having the number of carbon atoms lying between the most distance hydroxyl groups, between the most distance SH groups or between the most distance OH and SH groups of 5 or below [e.g. tetrakis(mercaptopropyl)methane].

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-122748

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 G 18/38
G 0 2 B 1/04

識別記号 NDQ
府内整理番号 8620-4J
7132-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全6頁)

(21)出願番号 特願平5-179708

(22)出願日 平成5年(1993)7月21日

(31)優先権主張番号 特願平4-226959

(32)優先日 平4(1992)8月26日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 小林 誠一

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 笹川 勝好

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 金村 芳信

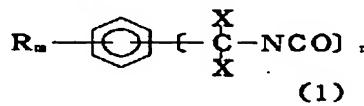
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 高屈折率プラスチックレンズ用組成物およびレンズ

(57)【要約】

【構成】 一般式(1)で表されるポリイソシアナート、式(2)のポリチオールおよび特定の脂肪族チオ

ル化合物の三成分を含む単量体混合物からなる高屈折率
プラスチックレンズ用組成物、および該組成物を重合し
て得られる樹脂からなるレンズ。

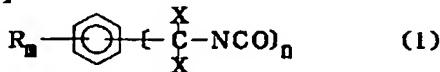


【効果】 本発明の含硫ウレタン樹脂からなるレンズ
は、無色透明で高屈折率、低分散、軽量であり、耐候

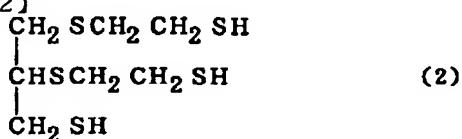
性、耐衝撃性、耐熱性に優れ、さらに低吸水性で、表面
硬度に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分(a)として一般式(1)(化1)で表されるポリイソシアナートの少なくとも一種以上、
【化1】



(式中、Xは水素原子またはメチル基を示し、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基またはエチル基を示し、mは0~4、nは2~4の整数を示す)成分(b)として式(2)(化2)で表される1,2-ビス[〔2-メルカブトエチル〕チオ]-3-メルカブトプロパン、
【化2】



成分(c)としてx個(xは0または1以上の整数)の水酸基とy個(yは1以上の整数)のメルカブト基とを有し、水酸基とメルカブト基の合計数(x+y)が、分子内に環構造を有していない場合には3個以上、環構造を有する場合には2個以上であり、最も離れた水酸基同士またはメルカブト基同士、あるいは最も離れた水酸基とメルカブト基との間に介在する炭素数が5個以内である脂肪族チオール化合物の少なくとも一種以上、の三成分を含む单量体混合物からなる高屈折率プラスチックレンズ用組成物。

【請求項2】 NCO基と(OH+SH)基が、NCO基/(OH+SH)基の比率で0.5~1.5であり、且つ、成分(c)がポリチオール全成分の5~50重量%である請求項1記載の高屈折率プラスチックレンズ用組成物。

【請求項3】 成分(a)がキシリレンジイソシアナートであり、成分(c)がテトラキス(メルカブトメチル)メタンであることを特徴とする請求項1記載の高屈折率プラスチックレンズ用組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載のレンズ用組成物を重合して得られる含硫ウレタン系樹脂からなる高屈折率プラスチックレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、眼鏡用レンズ等の各種光学用レンズなどに用いられる耐熱性に優れ、さらに低吸水性で、表面硬度に優れた高屈折率プラスチックレンズ、および該レンズを製造するための組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックレンズは、無機レンズに比べて軽量で、割れにくく、染色が可能なため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子分野で急速に普及し

てきている。現在、これらの目的に広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート(以下、DACと略称する)を注型重合したDAC樹脂からなるものがある。このDAC樹脂は、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であること等の特徴を有しており、ファッショニング性豊かなニーズに対応できるものである。しかしながら、DAC樹脂は、屈折率が無機レンズに比べて低いため、ガラスレンズと同等の光学特性を得るには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることは避けられない。このため、より高い屈折率をもつレンズ用樹脂が望まれていた。

【0003】DAC樹脂よりも屈折率が高いレンズとして、ポリウレタンレンズが知られている。本発明者らは、このポリウレタンレンズとして、例えば、U.S.P.-4775733号公報(特開昭63-46213号公報)においては、キシリレンジイソシアナート化合物とポリチオール化合物との重合物からなるポリウレタンレンズを提案しており、眼鏡用レンズなどの光学用レンズに広く普及している。また、更に屈折率の高いポリウレタンレンズとして、例えば、U.S.P.-5191055号公報(特開平2-270859号公報)に記載のポリウレタンレンズを提案している。しかしながら、これらのポリウレタンレンズは、一般にオレフィン基のラジカル重合型の樹脂、例えば、DAC樹脂に比べて、耐熱性が劣るため、通常、60~90°C程度の熱加工を必要とするレンズの染色や表面コートなどの後加工の際に、レンズの変形が起こり易く、熱加工温度を低く保たなければならないという欠点がある。

【0004】これに対して、ポリウレタン樹脂の耐熱性を向上させる方法としては、特開平2-275901号公報、E.P.408459号公報(特開平3-56525号公報)等が知られている。しかしながら、特開平2-275901号公報に記載されているポリウレタン樹脂は、屈折率が1.57~1.61程度と低く、また、この方法により得られるポリウレタン樹脂は、吸水率が高いため、中心厚の薄いレンズでは、吸水してレンズの中心部に変形を起こすことがある。さらに、得られる樹脂の表面硬度が低く、成型したレンズにキズがつきやすいという欠点を有している。また、E.P.-408459号公報に記載されているポリウレタン樹脂は、耐熱性が高すぎるため、通常の方法ではレンズを染色するのが困難である。更に、チオール成分としてペンタエリスリチオール〔本発明のテトラキス(メルカブトメチル)メタン〕を使用する場合には、イソシアナート成分としてキシリレンジイソシアナートは好ましくは使用されないことが開示されている。

【0005】さらに、これらの先行技術において、耐熱性を向上させる目的で使用されるチオール成分は固体に

なることがある。例えば、本願発明において好ましく用いられるテトラキス(メルカプトメチル)メタンは、融点が72~73℃の固体であり、EP-408459号公報に記載の様に、チオール成分として単独で使用する場合には、レンズの成型操作上、取扱いが非常に煩雑になる。また、特開平2-275901号公報に記載されている一般式(3)(化3)で表される化合物は、通常、粘度が高いため、成分(c)としてテトラキス(メルカプトメチル)メタンを混合した場合、混合割合を増やすと結晶が析出してくれるなど、取扱いが煩雑で作業性に劣り、そのうえ、テトラキス(メルカプトメチル)メタンの混合割合が制限されたために、耐熱性を十分に向上させることができない。

【0006】

【化3】



【0007】

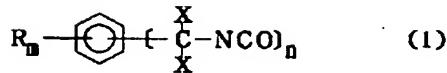
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物との重合物からなるポリウレタンレンズにおいて、その染色や表面コートなどの後加工における熱的条件の選択の自由度を高めるため、その耐熱性を向上させる方法を提供し、さらに、低吸水性で、表面硬度に優れたレンズを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を解決するために、鋭意検討した結果、本発明に到ったものである。即ち、本発明は、成分(a)として一般式(1)(化4)で表されるポリイソシアネートの少なくとも一種以上、成分(b)として式(2)(化5)で表される1,2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン、および、成分(c)としてx個(xは0または1以上の整数)の水酸基とy個(yは1以上の整数)のメルカプト基とを有し、水酸基とメルカプト基の合計数(x+y)が、分子内に環構造を有している場合には3個以上、環構造を有する場合には2個以上であり、最も離れた水酸基同士またはメルカプト基同士、あるいは最も離れた水酸基とメルカプト基との間に介在する炭素数が6個以内、好ましくは5個以内である脂肪族チオール化合物の少なくとも一種以上、の三成分を含む単量体混合物からなる高屈折率プラスチックレンズ用組成物、および該組成物を重合して得られる含硫ウレタン系樹脂からなる高屈折率プラスチックレンズに関するものである。

【0009】

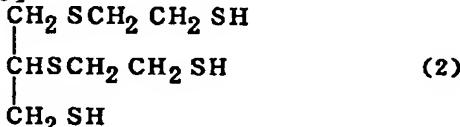
【化4】



(式中、Xは水素原子またはメチル基を示し、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基またはエチル基を示し、mは0~4、nは2~4の整数を示す)

【0010】

【化5】



【0011】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における成分(a)は、一般式(1)で表される化合物であり、具体的には、o-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、テトラメチル-p-キシリレンジイソシアネート、テトラメチル-m-キシリレンジイソシアネート、及びこれらの核塩素化物、臭素化物、メチル化物またはエチル化物等、例えば、4-クロル-m-キシリレンジイソシアネート、4, 5-ジクロル-m-キシリレンジイソシアネート、2, 3, 5, 6-テトラブロム-p-キシリレンジイソシアネート、4-メチル-m-キシリレンジイソシアネート、4-エチル-m-キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。これらの一部は市販されている。成分(b)である式(2)で表される1, 2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパンは、特開平2-270859号公報に記載の方法、即ち、エピハロヒドリンと2-メルカプトエタノールを反応させ、ついでチオ尿素を反応させる方法により、容易に製造される。

【0012】また、成分(c)であるx個(xは0または1以上の整数)の水酸基とy個(yは1以上の整数)のメルカプト基とを有し、最も離れた水酸基同士またはメルカプト基同士、あるいは最も離れた水酸基とメルカプト基との間に介在する炭素数が6個以内、好ましくは5個以内である脂肪族チオール化合物のうち、水酸基とメルカプト基の合計数(x+y)が3個以上である分子内に環構造を有していない化合物としては、例えば、モノチオグリセロール、ジチオグリセロール、トリチオグリセロール、ジメルカプトプロパノール、1-メルカプトメチル-1, 1-ジヒドロキシメチルプロパン、1, 4-ジメルカプト-2, 3-ヒドロキシブタン、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、1, 1, 1-トリス(メルカプトメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(メルカプトメチル)プロパンなどが挙げられる。また、水酸基とメルカプト基の合計数(x+y)が2個以上である環構造を有する化合物としては、例えば、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメル

カプトメチル-2, 5-ジメチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトチオフェン、2, 5-ジメルカブトメチルチオフェンなどが挙げられる。これらの化合物の一部は市販されており、容易に入手できる。これらの化合物は、単独で、あるいは混合して用いてもよい。本発明においては、これらの化合物の内、成分(a)としては、キシリレンジイソシアナート、成分(c)としては、テトラキス(メルカブトメチル)メタンが好ましく用いられる。

【0013】本発明における各成分の使用割合、即ち、成分(a)の一般式(1)で表されるポリイソシアナートの少なくとも一種以上と、成分(b)の式(2)で表されるポリチオールおよび成分(c)の脂肪族チオール化合物の少なくとも一種以上との使用割合は、NCO基/(SH+OH)基の比率で、0.5~1.5の範囲である。また、成分(c)の脂肪族チオール化合物は、ポリチオール成分全体に対して、5~50重量%の範囲で用いる。この脂肪族チオール化合物が、ポリチオール成分全体に対して、5重量%未満では充分な耐熱性の向上が得られず、また、50重量%を越えると耐熱性が高くなりすぎるため、通常の方法では容易に染色するのが困難となる。成分(c)のチオール化合物の使用割合は、使用される成分(a)の化合物、成分(c)の化合物によって、また得られるレンズに要求される諸物性により適宜決められる。

【0014】本発明においては、重合反応の促進のための重合触媒、耐候性改良のための紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、蛍光染料、光安定剤、油溶染料などの添加剤を、必要に応じて、適宜加えてよい。本発明のレンズの作製は、成分(a)の一般式(1)で表されるポリイソシアナートの少なくとも一種以上と、成分(b)の式(2)で表されるポリチオールと、成分(c)の脂肪族チオール化合物の少なくとも一種以上とを含む单量体混合物に、必要に応じて、添加剤を加えて、公知の注型重合法、すなわち、ガラス製または金属製のモールドと樹脂製ガスケットを組み合わせたモールド型の中に混合液を注入し、加熱して硬化させることにより行なわれる。この時、成型後の樹脂の取り出しを容易にするために、モールドに公知の離型処理を施しても差し支えない。

【0015】また、本発明においては、レンズの作製時における作業性を簡便にするため、成分(c)の化合物を、予め、成分(b)の化合物と混合しておいても良い。特に、成分(c)が固体である場合には、予め、成分(b)の化合物に溶解しておくことが好ましい。この場合には、成分(b)の化合物が低粘度の液体であるため、容易に、成分(c)の化合物を溶解させることができる。注型重合における重合温度及び重合時間は、モノマーの組成、添加剤の種類、量によっても異なるが、一般的には、5~20℃から昇温を開始し、100℃~1

30℃程度まで8~30時間で昇温する。

【0016】本発明で得られるレンズは、必要に応じて、反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防疊性付与、あるいは、ファッショナント性付与等の改良を行なうため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学的処理を施すことができる。また、本発明で得られるレンズは、通常の分散染料を用い、水または溶媒中で容易に染色が可能である。染色の際、更に染色を容易にするために染色浴に染色助剤であるキャリヤーを加えてよい。本発明の含硫ウレタン樹脂は、極めて低分散で、高屈折率、耐熱性に優れ、かつ、無色透明であり、軽量で、耐候性、耐衝撃性に優れ、更に、低吸水性で、表面硬度に優れた特徴を有しており、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子材料のみでなく、グレーディング材料、塗料、接着剤の材料としても好適である。

【0017】

【実施例】以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これによって何等制限されるものではない。尚、実施例中に示す部は、重量部を示す。得られたレンズの性能試験は以下の試験法により評価した。

・屈折率、アッペ数：フルフリッヒ屈折計を用い、20℃で測定した。

・外観：目視により観察した。

・耐熱性：サーモメカニカルアナライザー〔パーキンエルマー社(米国)製〕を用い、試験片に5g加重し、2.5℃/分で加熱して、その熱変形開始温度を測定した。

・染色性：三井東圧染料(株)製のプラスチックレンズ用分散染料であるML-Yellow、ML-Red、ML-Blue、を各々5g/lの水溶液に調製した染色槽を使って、95℃で5分間浸漬し9mmの厚さの平板を染色した。染色後、スペクトロフォトメーター、U-2000(日立製作所製)を用いて400~700nmの透過率を測定した。総合評価として染色性が良好なものを(○)、染色性に劣るか、全く染色できないものを(×)とした。

・染色耐熱性：95℃の染色浴に5分間浸漬した後、レンズが変形しているか否かを目視により観察した。

・吸水率：JIS-K-7209に基づいて、試験片を作製し、室温で、水中に48時間浸漬し、その後の重量変化から吸水率を測定した。

・表面硬度：JIS-K-5401の塗膜用鉛筆引っ掛け試験機を使用して、鉛筆硬度を測定した。

【0018】実施例1

m-キシリレンジイソシアナート69.6部(0.37モル)、1, 2-ビス[(2-メルカブトエチル)チオ]-3-メルカブトプロパン44.8部(0.17モル)、テトラキス(メルカブトメチル)メタン11.2

部(0.06モル)、ジブチルチンジラウレート0.1重量%（混合物の全量に対して）を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.66$ 、アッペ数 $v_d = 3.2$ であり、熱変形開始温度は114℃であった。95℃の染色浴で染色してもレンズは変形しなかった。また、染色後の透過率は、ML-Yellowで30%、ML-Redで37%、ML-Blueで47%であり、染色性の総合評価は（○）であった。48時間後の吸水率は0.04%であり、また、表面硬度は2Hであった。

【0019】実施例2

m-キシリレンジイソシアナート96.0部(0.51モル)、1,2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン36.4部(0.14モル)、1,1,1-トリス(メルカプトメチル)プロパン36.4(0.20モル)部、ジブチルチンジラウレート0.1重量%（混合物の全量に対して）を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.65$ 、アッペ数 $v_d = 3.3$ であり、熱変形開始温度は165℃であった。95℃の染色浴で染色してもレンズは変形しなかった。また、染色後の透過率は、ML-Yellowで37%、ML-Redで44%、ML-Blueで54%であり、染色性の総合評価は（○）であった。48時間後の吸水率は0.04%であり、また、表面硬度は2Hであった。

【0020】比較例1

m-キシリレンジイソシアナート65.4部(0.35モル)、1,2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン60.1部(0.23モル)、ジブチルチンジラウレート0.1重量%（混合物の全量に対して）を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.66$ 、アッペ数 $v_d = 3.3$ であり、熱変形開始温度は98℃であった。実施例1で得たレンズより耐熱性が劣り、95℃の染色浴で染色するとレンズは変形した。染色後の透過率は、ML-Yellowで24%、ML-Redで31%、ML-Blueで40%であり、染色性の総合評価は（○）であった。48時間後の吸水率は、0.12%であり、実施例1のものより吸水率は高かった。また、表面硬度はHBであり、実施例1のものより劣っていた。

lowで24%、ML-Redで31%、ML-Blueで40%であり、染色性の総合評価は（○）であった。

【0021】比較例2

EP-408459号公報の実施例2に準じて、m-キシリレンジイソシアナート65.4部(0.35モル)、ジオエリスリトール29.2部(0.17モル)、ジブチルチンジラウレート0.1重量%（混合物の全量に対して）を混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.61$ 、アッペ数 $v_d = 3.3$ であり、熱変形開始温度は165℃であった。95℃の染色浴で染色してもレンズは変形しなかった。また、染色後の透過率は、ML-Yellowで85%、ML-Redで86%、ML-Blueで86%であり、染色されず、染色性の総合評価は（×）であった。

【0022】比較例3

ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)45.0部(0.09モル)、テトラキス(メルカプトメチル)メタン5.0部(0.02モル)を混合加熱し、均一液とした。この液を室温まで冷却したところ、テトラキス(メルカプトメチル)メタンが析出した。

【0023】比較例4

m-キシリレンジイソシアナート41.2部(0.22モル)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)47.5部(0.10モル)、テトラキス(メルカプトメチル)メタン2.5部(0.01モル)、ジブチルチンジラウレート0.1重量%（混合物の全量に対して）を十分に混合して均一液とし、十分に脱泡した後、離型処理を施したガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入した。ついで、40℃から120℃まで徐々に昇温しながら、20時間かけて加熱硬化させた。重合終了後、徐々に冷却し、重合体をモールドより取り出した。得られた樹脂は、無色透明で耐衝撃性に優れ、屈折率 $n_d = 1.60$ 、アッペ数 $v_d = 3.6$ であり、熱変形開始温度は97℃であり、実施例1で得たレンズよりも、屈折率が低く、耐熱性も劣るものであった。95℃の染色浴で染色するとレンズは変形した。染色後の透過率は、ML-Yellowで24%、ML-Redで31%、ML-Blueで40%であり、染色性の総合評価は（○）であった。48時間後の吸水率は、0.12%であり、実施例1のものより吸水率は高かった。また、表面硬度はHBであり、実施例1のものより劣っていた。

【0024】

【発明の効果】本発明の三成分を含む単量体混合物を重合して得られる含硫ウレタン樹脂からなるプラスチックレンズは、一般式（1）のポリイソシアナートと式（2）のポリチオールとを重合して得られるプラスチッ

クレンズの諸物性を、なんら損なうことなく、しかも、その欠点である耐熱性を改善した、極めて優れた高屈折率プラスチックレンズである。